

1

⑩ビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルの製造法

⑪特 願 昭44-91807

⑫出 願 昭44(1969)11月18日

⑬発 明 者 河本央

埼玉県入間郡輪島町藤金19

⑭出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1の25の1

⑮代 理 人 弁理士 清水猛

発明の詳細な説明

本発明は、ビス(4-ニトロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)エーテルの水添反応により、一段でビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルを製造する方法に関するものである。

従来、ビス(4-ニトロフェニル)アルカンの水添反応により、一段でビス(4-アミノシクロヘキシル)アルカンを製造する方法は知られていないが、ビス(4-ニトロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)エーテルを水添して、一段でビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルを製造する方法は知られていない。

ビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルは、ポリアミド製造における一成分として非常に有用な新期化合物である。すなわち、上記ジアミンを使用して製造されたポリアミドは、吸水率が小さく、ガラス転移点が高く、かつ強度および弾性率が良好な繊維に紡糸延伸できるものである。

本発明者らは、上記ビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルの製造方法を種々検討した結果、ビス(4-ニトロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)エーテルの水添反応により、容易に製造できることを発見し、本発明をなすに到つたのである。

周知の如く、ビス(4-ニトロフェニル)エー

2

テルは、パラクロロニトロベンゼンを極性溶媒に溶解した溶液をアルカリ性水溶液中に滴下するのみで容易に製造できる。またビス(4-アミノフェニル)エーテルが、ビス(4-ニトロフェニル)エーテルの部分水添で製造できることもよく知られている。さらにまた、ビス(4-ニトロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)エーテルは、150℃以上の温度で水素添加を行なうと、エーテル結合の水添が起つて、主鎖は完全に切断して目的とするビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルは得られない。

本発明者らは、150℃以下の温度でエーテル結合を切断しないで、僅のみを水素添加する触媒を検討した結果、無定型酸化ルテニウムが良好な触媒であることを発見した。

本発明は、前記した知見に基づいてなされたもので、すなわち、ビス(4-アミノニトロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)エーテルを無定型酸化ルテニウムの存在下に水添することを特徴とするビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルの製造法である。

次に本発明を具体的に説明すると、ビス(4-ニトロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)エーテルを、溶媒として普通水添反応に使用して不活性なメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロドデカンなどの脂環族化合物を使用し、または無溶媒中で、炭酸アンモニウム、アンモニア水、トリブチルアミン、トリエチルアミンなどの有機アミンの水添反応に不活性な塩基性化合物の存在下、または不存在下に反応せしめる。

この際、水添触媒として無定型酸化ルテニウムを使用し、80℃以上150℃以下の温度で、水素分圧50kg/cm²以上の圧力下で高圧容器中にお

3

いて、攪拌下に行わしめる。かくして、ビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルが容易に製造される。

次に本発明の実施例を挙げて説明する。

実施例 1

加圧容器中において、温度125℃、圧力100kg/cm²の水素圧のもとに、ビス(4-ニトロフェニル)エーテル60部、ジオキサン60部、KOH1部を無定型酸化ルテニウム0.6部の存在下に、反応時間3時間で水素化する。得られる反応物を濾過して、触媒を除去した後、減圧蒸留して沸点126~142℃/2mmHgの留分を90%の収率で得た。赤外吸収スペクトルからエーテル結合、アミノ基、シクロヘキシル基の存在を確認した。

比較例 1

実施例1において180℃の温度で水素化を行った場合、目的とする化合物は得られなかった。

比較例 2

実施例1においてRuメタル1部を用いて200℃の温度で3時間反応させたが、目的とする化合物は得られなかった。

実施例 2

加圧容器中において、温度120℃、圧力100kg/cm²の水素圧のもとに、ビス(4-アミノフェニル)エーテル60部、28%アンモニア

4

水3部を無定型酸化ルテニウム-活性炭触媒の存在下に、反応時間4時間で水素化する。得られる反応物を濾過して、触媒を除去した後、減圧蒸留して沸点125~143℃/2mmHgの留分

582%の収率で得た。

実施例 3

実施例1において種々の温度で3時間反応させ、沸点126~142℃/2mmHgの留分を下表の収率で得た。

実験No	温度(℃)	収率(%)
1	130	90
2	140	85
3	150	80
4	160	30
5	170	5

⑦特許請求の範囲

1 ビス(4-アミノニトロフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)エーテルを無定型酸化ルテニウムの存在下、150℃以下の温度で水添することを特徴とするビス(4-アミノシクロヘキシル)エーテルの製造法。

⑧引用文献

25 英国特許 1170619
独国特許 888767